

Zelimir Jelčić

PLIVA Hrvatska Ltd., Zagreb

Molekulni mehanizmi dinamike lanca i žilavost polimera

ISSN 0351-187

UDK 678.7:539.37

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Primljeno / Received: 3. 6. 2007.

Prihvaćeno / Accepted: 29. 9. 2009.

Sažetak

Nedavni primjeri pristupa modeliranju i računalnim proračunima plastičnosti i loma u polimernim sustavima dokazuju da se njihove karakteristike razlikuju od takvih procesa u kovinama. Fizičke mehanizme plastičnosti i loma prate procesi lokalizacije. Plastičnost i smično tečenje dovode do započinjanja i rasta smičnih vrpca koje su posljedica unutarnjeg omekšavanja nakon tečenja, za kojim slijedi usmjereno očvršćivanje. Do loma uobičajeno dolazi zbog mikronapuklina, s lokaliziranim deformacijama u njima koje se proširuju zbog mjesnoga plastičnog tečenja vrlo malih veličina. Porast mikronapuklina u polimerima može se, za staklaste polimere u čvrstom stanju, opisati modelom gibanja polimera gmizanjem. Tek su nedavno razvijeni konstitutivni modeli plastičnosti i modeli kohezivne plohe za napukline koje sadržavaju bitne karakteristike tih procesa. To se posebice potvrđuje usporedbom s vremenskom ljestvicom na kojoj su proučavani plastičnost i lom. Tako je još uvijek većina pitanja o polimernom lomu neodgovorena, pa tomu mogu računalna i modelna mehanika znatno pridonijeti.

KLJUČNE RIJEČI:

gmizanje
lom
molekulna dinamika lanca
polimer
žilavost

KEY WORDS:

fracture
molecular chain dynamics
polymer
reptation
toughness

Molecular chain dynamics and polymer fracture toughness

Summary

The examples of recent modelling and computational studies given in this paper serve to demonstrate that plasticity and fracture in polymeric systems have particular features that distinguish them from those in metals. Both in plasticity and fracture, the physical mechanisms involve localization. Plasticity, or shear yielding, leads to the initiation and propagation of shear bands, which are a consequence of intrinsic softening after yield followed by orientational hardening. Fracture is commonly caused by localization of deformation in the craze, which propagates because of the local plastic flow at a very small size scale. A constitutive model for plasticity and a cohesive surface model for crazing that capture these essential features have been developed only recently. This is especially true when compared to the time frame over which plasticity and fracture have been studied. Thus, there are still many open issues in polymer fracture and to resolve them a lot can be done using computational and modelling mechanics.

Literatura o ponašanju polimera kao tvari (usporediti!) uobičajeno prepoznaje dva načina loma: smično tečenje i napregnuti prijelom. Smično se tečenje u pristupu mehanike čvrstog tijela označuje kao plastičnost, dok su mikronapukline zaseban način krhkog prijeloma makromolekulnih tvari. Većina polimera, kao što su poli(metil-metakrilat) (PMMA) i polikarbonat (PC), može iskazivati oba načina loma ovisno o naprezanju, temperaturi i smičnoj brzini te drugim čimbenicima. Pri razvlačenju većina se polimera slama krhko s mikronapuklinama. Sveza je između molekulnih karakteristika i uporabnih svojstava još neistražena. Taj se rascjep tek u posljednje vrijeme premošćuje mikromehaničkim modeliranjem loma. Ovaj rad je pregled novijih teorijskih radova koji istražuju pojavu polimernog loma.

Uvod / Introduction

Literatura o ponašanju polimera kao tvari (usporediti!) uobičajeno prepoznaje dva načina loma: smično tečenje i napregnuti prijelom. Smično se tečenje u pristupu mehanike čvrstog tijela označuje kao plastičnost, dok su mikronapukline zaseban način krhkog prijeloma makromolekulnih tvari. Većina polimera, kao što su poli(metil-metakrilat) (PMMA) i polikarbonat (PC), može iskazivati oba načina loma ovisno o naprezanju, temperaturi i smičnoj brzini te drugim čimbenicima. Pri razvlačenju većina se polimera slama krhko s mikronapuklinama. Sveza je između molekulnih karakteristika i uporabnih svojstava još neistražena. Taj se rascjep tek u posljednje vrijeme premošćuje mikromehaničkim modeliranjem loma. Ovaj rad je pregled novijih teorijskih radova koji istražuju pojavu polimernog loma.

Opći teorijski pristup modelnom prikazivanju gibanja polimernog lanca / General theoretical approach to model overview of polymer chain motions

Model gibanja polimernog lanca / Polymer chain reptation model

Model gibanja polimernog lanca gmizanjem (e. *reptation*) uspješno opisuje funkcije svojstava o molekularnoj masi i vremenu.^{2,3} Gibanje se svakoga polimernog lanca promatra kao gibanje kroz cijev koju stvaraju bliski okolni lanci.⁴ Topološko je određenje cijevi dano u modelu prvotnog puta.^{5,6} Taj je put najbliži topološki put između prepletaja. Točke prepletaja određuju izvorni put, a predstavljaju topološka ograničenja zbog susjednih lanaca koja onemogućuju pokrajnje (bočno) gibanje polimernog lanca. Porast prepletaja znatno ograničava gibanje i sužava cijev kroz koju lanac može gmitati. Prepletaji se mogu zamisliti kao privremena mjesta umreženja kojima se ograničava gibljivost lanca, s vremenskom ljestvicom koja je povezana s vremenima difuzije cjelokupnog lanca.⁷ Model prepletaja⁸⁻¹⁰ koji je razvijen za polimerne taljevine uspješno je primijenjen na mikronapukline u vrhu prijeloma krhkih, amorfnih polimera.¹¹ Ovisnosti o molekularnoj masi i koncentraciji izvedene u modelu prepletaja, cijevnome modelu ili modelu izvornog puta mogu biti primjenjive u opisu ponašanja pri prijelomu amorfnih polimera. Jednostavni model prepletaja može biti ocrtan procesima deformiranja, izvlačenja i prijeloma. Ovisno o brzini širenja mikronapuklina i duljini polimernog lanca mogući su sljedeći procesi pri prijelomu: kidanje (cijepanje) lanca; mjesno razvlačenje lanca između prepletaja blizu ili ispred mikronapukline, a prije kidanja lanca (za niske

brzine širenja mikronapuklina); mjesno izvlačenje lanca, a zatim kidanje lanaca ili potpuno izvlačenje lanca, te deformiranje cijelog lanca, prije kidanja lanaca, ili djelomičnog ili potpunog izvlačenja lanca, pri čemu je prvotno takav proces elastičan i povratan; no unutar vremenskog raspona t_r , ukupnog vremena gmizanja lanca, dolazi do promjene izvornog prepletanja lanaca pa je taj proces u konačnici plastičan. Ukupna se energija prijeloma E_f po jednome polimernom lancu, može izraziti kao:

$$E_f = E_s + E_e + E_p \quad (1)$$

gdje su: E_s udjel zbog kidanja lanca, E_e udjel zbog deformiranja mjesnoga ili razvučenog prepletaja, E_p udjel zbog djelomičnoga ili potpunog izvlačenja lanca.

Prema cijevnome modelu, oblik se polimernog lanca mijenja u dva koraka: a) proces uravnoteženja fluktuacija u duljini konture lanca (karakteristično vrijeme t_f) i b) reptacijski proces (karakteristično vrijeme t_r). Karakteristična se vremena mijenjaju s brojem prepletaja po lancu, N :¹²

$$\tau_f \sim \tau_e N^2 \quad (2)$$

$$\tau_r \sim \tau_e N^{3.5} \sim \tau_f N^{1.5} \quad (3)$$

gdje je τ_e relaksacijsko vrijeme prepletaja. Prema tome vrijede sljedeće relacije:

$$\tau_{max} \sim M^{3.5} \text{ (za } M < M_c) \quad (4)$$

$$\tau_{max} \sim M^2 \text{ (za } M < M_c) \quad (5)$$

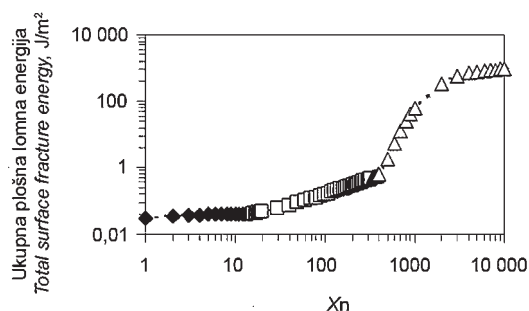
Teorijski¹³ je pretpostavljena specifična plošna energija γ_o kapljevine i mekih organskih čvrstina (voskovi, čvrsti polimeri) reda $< 0,1 \text{ J/m}^2$. No pokusom su određene energijske vrijednosti od oko 100 do 1 kJ/m^2 , što su vrijednosti mnogo veće¹⁴ od teorijskih procjena energije nužne za cijepanje jediničnog sloja kovalentnih veza od oko $< 0,5 \text{ J/m}^2$. Puna je plošna lomna energija γ materijala visoke molekularne mase određivana za komercijalne materijale i pri tome je određivan utjecaj molekularne mase^{15,16} (tablica 1), geometrije ispitka¹⁷ i temperature.¹⁸

Opći teorijski pristup / General theoretical approach

Lomna plošna energija materijala, ovisno o temperaturi, tlaku i brzini deformiranja, određena je (na temelju pretpostavke o slijednoj prirodi loma¹⁹) kao zbroj triju udjela: lomne energije (γ_1), energije deformiranja (γ_2) i kohezivne plošne energije (γ_o):

$$\gamma = \gamma_o + \gamma_1 + \gamma_2 \quad (6)$$

Ponašanje polimera određeno je područjima molekularnih masa: prijelazna vrijednost srednje brojčane molekularne mase za prijelaz od kapljevitog ponašanja u ponašanje čvrstog stanja ($x_{n,l \rightarrow s}$), stupanj polimerizacije prepletanja (e ili M_e) te kritični stupanj polimerizacije za viskozno tečenje (x). Monomer pokazuje plošno naprezanje koje je karakteristično za organske kapljevine (γ_o), a koje raste s promjenom slobodnog obujma ili gustoće. Pri sobnoj temperaturi nije nužno cijepanje kovalentnih veza jer (male) molekule proklizuju jedne pokraj drugih. No pri stupnjevima polimerizacije oko $x_n = 10 - 30$ viskoznost toliko poraste da svojstva materijala ovise o brzini deformiranja. Pri $x_{n,l \rightarrow s}$ može doći i do cijepanja kovalentnih veza (γ_1), iako je i nadalje prevladavajući član plošnog naprezanja. Energija za cijepanje kovalentnih veza pridonosi plošnoj energiji sve dok se ne prekine oko trećine kovalentnih veza. Pri toj je vrijednosti energije (e) zanemariv doprinos plošnog naprezanja i započinje viskozno tečenje (γ_2). Lomna plošna energija, dakle, može se izraziti u ovisnosti o molekularnoj masi (tablica 1, slika 1), gdje je $W(r)$ maseni udio r -tog mera za dani stupanj polimerizacije x_n , γ_∞ lomna plošna energija polimera beskonačne molekularne mase, M_o molekularna masa mera, e molekularna masa prepletaja.



SLIKA 1 - Ukupna plošna lomna energija za polistiren u ovisnosti o stupnju polimerizacije x_n : \blacklozenge - kohezivna plošna energija organskih kapljevine, γ_o ; \square - energija cijepanja kovalentnih veza ili lomna energija, γ_1 ; \triangle - energija viskoznog tečenja ili deformiranja, γ_2

FIGURE 1 - Total surface fracture energy for polystyrene depending on the polymerization degree x_n : \blacklozenge - surface energy of organic substances, γ_o ; \square - energy of breaking chemical bonds or fracture energy, γ_1 ; \triangle - energy of viscous flow or deformation, γ_2

Kidanje polimernog lanca / Chain breaking

Energija će za kidanje lanca cijepanjem (kemijske) veze biti približno jednaka u svim slučajevima reda RT, gdje je R plinska stalnica, a T temperatura. Kidanje lanca pojaviti će se ako su vremena kraća

TABLICA 1 - Ovisnost lomne plošne energije o molekularnoj masi

TABLE 1 - Dependence of fracture surface energy on molecular weight

Brojčani prosjek stupnja polimerizacije Numerical average of polymerization degree	Lomna plošna energija / Fracture surface energy
$x_n \leq x_{n,l \rightarrow s}$	$\gamma = \gamma_o = \gamma_\infty - \frac{k_e}{(M_o x_n)^{2/3}}$ ili $\gamma = \left(\frac{1}{\gamma_\infty^{1/4}} - \frac{k_s}{(M_o x_n)} \right)^{-4}$
$x_{n,l \rightarrow s} \leq x_n \leq e$	$\gamma = \gamma_o + \gamma_1 = \gamma_\infty - \frac{k_e}{(M_o x_n)^{2/3}} + \left(\frac{\gamma_e}{\varepsilon - x_{n,l \rightarrow s}} \right) (x_n - x_{n,l \rightarrow s})$ ili $\gamma = \left(\frac{1}{\gamma_\infty^{1/4}} - \frac{k_s}{(M_o x_n)} \right)^{-4} + \left(\frac{\gamma_e}{\varepsilon - x_{n,l \rightarrow s}} \right) (x_n - x_{n,l \rightarrow s})$
$x_n \geq e$	$\gamma = \gamma_o + \gamma_1 + \gamma_2 = \gamma_\infty + \gamma_e + 2\gamma_\varepsilon \left[1 - \int_0^x W(r) dr \right] + \gamma_c \left[1 - \int_0^x W(r) dr \right]$

ili reda vremena za molekularnu difuziju (τ_1), pri čemu, dakle, do kidanja dolazi samo ako je $t_c < \tau_1$, što znači ako je brzina širenja mikronapukline veća od srednjeg razmaka između prepletaja koji premošćuju put mikronapukline.

Mjesno razvlačenje lanca između prepletaja blizu ili ispred napukline / *Local polymer chain extension between entanglements near or in-front of crazing*

Dva susjedna prepletaja na jednom lancu koja su smještena nasuprot rastuće mikronapukline, tako da se lanac razvlači između njezinih ploha. Moguće je razlikovati područja određena duljinom lanca N :

- $N < N_e^{1/2}$, gdje je N duljina lanca, a N_e fenomenološki parametar koji opisuje srednji broj veza u lancu između dva bliska prepletaja dane makromolekule s drugim lancima; u ovom je području vjerojatnost prepletaja mala pa je doprinos zanemariv.
- $N_e^{1/2} < N < N_e$; u ovom je području moguće od jednoga do dva prepletaja po lancu pa je energijski doprinos zanemariv.
- $N > N_e$, za srednje i duge lance može doći do najvećeg razvlačenja po prepletaju pa je energijski doprinos usporediv s doprinosom pri kidanju lanca, a očekuje se da ne ovisi o duljini lanca. Razvlačenje lanca pojaviti će se ako su vremena dulja ili reda vremena za molekularnu difuziju (τ_1), dakle ako je $t_c > \tau_1$, jer je razvlačenje određeno entropijskim gibanjem zasebnih segmenata lanca, između i neovisno o mjestima prepletaja. Energijski će doprinos prepletaja, znači, postojati uvijek ako je brzina širenja mikronapukline manja od srednjeg razmaka između prepletaja koji premošćuju njezine napukline (c).

Mjesno izvlačenje lanca / *Local polymer chain extrusion*

Energijska apsorpcija, a da ne dođe do kidanja, u potpuno razvučenom lancu između prepletaja moguća je izvlačenjem lanca kroz prepletaje. Broj prepletaja duž duljine lanca, L^* , koji se izvlači, određuje razliku u ponašanju između dugih i srednje dugih lanaca. Za srednje je duljine lanca $N_e < N < 2N_e$ te je energijski doprinos jednak $E_e = 3RTN_e/2$. Dodatni je doprinos E_p , zbog izvlačenja lanca iz cijevi, jednak:

$$E_p = \frac{kTv}{2D_1} (N - N_e)^2 \quad (7)$$

gdje je D_1 nesmetana difuzijska stalnica za zasebnu Rouseovu vezu, v brzina izvlačenja lanca iz cijevi sa silom F_p . Za duge je lance $N > 2N_e$ energijski doprinos razvlačenjem jednak $E_e = 3RTN_e/2$.

Deformiranje cijelog lanca / *Deformation of the entire polymer chain*

Za duge lance moguće je proširenje područja deformiranja pri vrhu mikronapukline; pri tome se prepletaji uvlače u prošireno područje

pri njezinu vrhu. Takvo je razvlačenje lanca povratno i elastično, no nakon vremena t_r , ukupnog vremena za gmizanje, nastaje plastično deformiranje, jer lanac zaboravlja izvornu konfiguraciju. Zbog visokih naprezanja ili povišene temperature u vrhu mikronapukline može doći do viskoznog tečenja. Gmižuća se cijev može ponašati kao Rouseov lanac, s vremenskom stalnicom i difuzijskim svojstvima određenima ograničavajućim ponašanjem prepletaja, pa je vremenska ljestvica određena visokim brzinama širenja proloma u odnosu na potpuno izvlačenje lanca. Polimeri s velikim vrijednostima za N_e i d (gdje je $d \sim aN_e^{1/2}$, karakteristična dimenzija prostorne udaljenosti između prepletaja) mogu se lomiti uz sitne napukline, a za polimere s niskim vrijednostima N_e i d očekuje se nastajanje područja velikog deformiranja pred vrhom prijeloma (tablica 2).²⁰

Molekulni mehanizmi žilavosti / *Molecular mechanisms of toughness*

Različiti molekulni mehanizmi mogu pridonositi žilavosti plasto-mernih polimera (usporediti duromernu žilavost, posebice epoksidnih smola²¹): segmentna deformacija i klizanje lanaca, nastajanje šupljina i mikronapuklina, tečenje i pucanje veza u lancu. Pri tome je samo pucanje lanca nepovratno, dok su drugi mehanizmi (djelomično) povratni. Poticanje loma ostvaruje se razvlačenjem plastično deformiranih lanaca, entropijskim razvlačenjem lanaca, porastom slobodne površinske energije i međusobnim razdvajanjem/raspletanjem lanaca.

Plastično razvlačenje i porast slobodne energije / *Plastic elongation and increase of free energy*

Pri deformiranju amorfnih polimera segmenti lanca elastično se istežu do točke kidanja veza te se pri tome gubi trenutačni dio elastične energije U , kada elastično deformiranje okoline matrice onemogućuje trenutačno razvlačenje. Ako entropija S raste s razvlačenjem (mreže) lanaca, tada pridonosi i rastezna poticajna sila,²² $F > 0$, koja potiče lom segmenta lanca duljine r . Budući da naprezanje smanjuje gibljivost lanaca, amorfni slojevi mogu prijeći iz viskoelastičnog stanja u čvrsto stanje i pri temperaturama koje su znatno više od temperature staklastog prijelaza izmjerene pri početnim uvjetima. Mehaničko polje mijenja međumolekulnu i unutarmolekulnu gibljivost. Unutarmolekulna gibljivost smanjuje se zbog smanjenja konformacijske entropije, do koje dolazi stlačivanjem lanaca te smanjenjem broj mogućih konformacija. Međumolekulna gibljivost smanjuje se zbog porasta gustoće slaganja lanaca. Otvaranje šupljina pri nastajanju mikronapuklina zahtijeva nastajanje novih slobodnih ploha, površine A_p . Povećanje površine A_p i plošne slobodne energije A_g dovodi do plošne sile F_A . Razvlačenje i stanjivanje N mikrovlakna (duljine $l_2 \cdot L_0$) unutar mikronapuklina praćeno je porastom površine vlakana. Pri postojanom obujmu materijala poticajno naprezanje za prijelom, zbog plošnog rada, izražava se kao:

$$\sigma_A = \frac{(d_1 - d_2)\gamma}{d_2 d_1 (\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (8)$$

TABLICA 2 - Usporedba energijskih doprinosa molekulnih mehanizama prijeloma; gdje je d - duljina segmenta izvornog puta ($d^2 = N_e \cdot l^2$), $l_e = N_e \cdot l$

TABLE 2 - Energy terms for molecular mechanism of cracking, where d is the segment length of primitive path ($d^2 = N_e \cdot l^2$), $l_e = N_e \cdot l$

Mehanizam / Mechanism	PMMA	PC	Ukupno Total
	$N_e = 20, l = 10 \text{ nm}$ $d = 7,3 \text{ nm}, l_e = 19 \text{ nm}$	$N_e = 6, l = 1,8 \cdot 10 \text{ nm}$ $d = 4,4 \text{ nm}, l_e = 11 \text{ nm}$	
Cijepanje lanaca / Chain breaking	400 kJ/mol; 10^{-21} J po lancu ($T = 300 \text{ K}$)		
Mjesno razvlačenje lanca / Local chain extension	$N_e \approx 10 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ po prepletaju; broj prepletaja = 10^{18} (ili $6 \cdot 10^{25}$ prepletaja po m^3)		10^{-2} J/m^2
Mjesno izvlačenje lanca / Local chain extrusion	10^{-19} J po lancu za duge lance (molekulna masa $2 \cdot 10^5$): 10^{-16} J po lancu		10^{-1} J/m^2 100 J/m^2
Deformiranje cijelog lanca / Deformation of entire chain	$N \gg 400 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ po lancu; broj prepletaja 40 po lancu (ili $6 \cdot 10^{25}$ prepletaja po m^3)		10^3 J

Primjerice za polistiren (PS)²³, poticajno naprezanje je 0,44 MPa. To je naprezanje izrazito malo pa se i ne može zapaziti kao dio naprezanja prijeloma. Vremenski ovisno nestajanje plošnog dodira odgovara adhezijskoj energiji proloma, a za razdvajanje lamela približno je jednaka 0,1 J/m². Energija prijeloma ovisi o postignutoj plastičnoj deformaciji i razlici temperature prema temperaturi staklastog prijelaza.^{24,25} Nemoguće je razdvojiti utjecaj difuzije lanca i relaksacije lanca ili porasta plohe zbog različite naravi nastajanja oštećenja/prijeloma. Rastezno naprezanje za razdvajanje dviju ploha raste razmjerno unutar određenih područja, kao funkcija korijena vremena razdvajanja $t_p^{1/2}$. Područja su: nestajanje fizičkog dodira, izvlačenje krajeva lanaca iz suprotnih matrica (ploha), nestajanje prepletaja nakon razdvajanja, postojano nestajanje granice faza.²⁶ Prema difuzijskom modelu, difundiranje je lanaca moguće između jednakih ili sličnih polimera, a nastaje prigodnim molekulnim gibanjima pri $T > T_g$. Na rastućim granicama faza difuzija dovodi do prožimanja lanaca s bilo koje strane granice, a time do porasta fizičkog umreživanja ili prepletaja. Pretpostavlja se da je energija G_c za razdvajanje dodirnih ploha prijeloma razmjerna sadržaju (broju) N prepletaja i omjeru površina rastućih ploha A/A_0 . Postizanje potpunog prijeloma ($A/A_0 = 0$) i nastajanje površine s konačnim neravninama zahtijeva rast neravnina pod djelovanjem razvlačenja međugraničnog naprezanja (nastalog zbog vanjskog polja i plošne sile razdvajanja). Za polimere je vremenska ovisnost tih procesa određena viskoelastičnošću pa je trajanje određeno trenutačnom čvrstoćom materijala. Pri $T > T_g$ rastezni je modul nizak pa se gubitak dodirne plohe odvija vrlo brzo. Prema difuzijskom se modelu pretpostavlja da je broj fizičkih veza po jedinici površine: $n(t) = AN(t)$, razmjernan srednjoj prodornosti molekule $\propto x$. Srednja se dubina prodiranja molekule dobije prema Einsteinovu modelu, pa je energija prijeloma razmjerna:

$$G_c(t) = G_{t0} \frac{n(t)}{n_0} = G_{t0} \left(\frac{2Dt}{\langle \Delta x^2(\tau_0) \rangle} \right)^{1/2} \quad (9)$$

gdje je $n_0 = n(t_0)$ broj fizičkih veza po jedinici površine koja je određuje punu kratkotrajnu čvrstoću.

Razvidna su dva molekularna mehanizma u prijelomu: prvi, vrlo brz ali usporavajući za njegovo nastajanje, pri kojemu naprezanje djeluje na visoku koncentraciju krajeva lanaca u sloju plohe koja nastaje pri rastu prijeloma; drugi, spor, koji je povezan s gubljenjem dijelom unutar susjednog dijela matrice koja se plastično deformira (lanci sadržavaju manji broj fizičkog umreženja/prepletaja). Aktivacijska je energija za difuzijski dio prijelomne čvrstoće²⁷ oko 280 kJ/mol. Prema giracijskom polumjeru r_g , koncentraciji krajeva lanaca u razdvojenim plošnim slojevima, pomak težinskog središta za gmižućega gibanja lanca odgovara pomaku od $\langle x(t_0) \rangle = 2,5$ nm, uz difuzivnost od $D = 10^{-21}$ m²/s (za PPMA/SAN mješavinu).²⁸⁻³⁰ Nastajanje oštećenja na mjestu prijeloma u polimerima praktički je uvijek praćeno raspletanjima lanaca ili pucanjem (prijenosom materijala), i to difuzijom lanaca i nestajanjem prepletaja. Nastajanje i rast (plohe) prijeloma u neojačanome, neusmjerenome plastomernome materijalu važno je za opis primjenjivosti materijala, ali je samo jedan od oblika zakazivanja materijala. Ostali su: toplinsko omekšavanje (zbog električnoga ili mehaničkoga gubitka), nepostojano puzanje ili razvlačenje.

Krhki prijelom / Brittle fracture

Pri deformiranju pločastog ispitka koji sadržava pokrajnji urez duljine w , a s naprezanjem razine σ_a , može doći do krhkog prijeloma ako je pohranjena elastična energija visoka. Uvjet nepostojanog širenja mikronapuklina može se izraziti višom brzinom rasta slobodne energije G_I prema materijalnom otporu R . To omogućuje izračun a_m , veličine mjesta pogriješke u dodatno neurezanom ispitku, iz kratkotrajne čvrstoće σ_b :

$$a_m = \frac{K_{Ic}^2}{\sigma_b^2 \pi} \quad (10)$$

gdje je K_{Ic} materijalno ovisni kritični faktor naprezanja.³¹ Prema tome su izračunate prividne veličine mjesta pogriješka za PMMA 50 μ m, za PS čak 620 μ m.³²

Mikronapukline / Cracking

Pri dugotrajnom naprezanju većina (kristalastih i amorfni) materijala zakazuje nastajanjem sitnih napuklina, mikronapuklina. Pregled prijeloma upućuje na vremenski dva razdvojena područja: područje zrcaljenja i područje netoplinskog širenja. Optički se zrcaljenje može zapaziti tek unutar 20 % vremena prije prijeloma (za PE i PVC).³³ Mikronapukline rastu te pri nekoj određenoj veličini dolazi do prijeloma ispitka, koje se zbiva u nekoliko faza: razvoj mjesta pogriješka sve do pojave izrazitih, ko-planarnih područja mikronapuklina čiji doseg postaje vidljiv na površini ispitka, toplinski rast tih područja i brzo nastajanje prijeloma.³⁴ Tek se pri vrlo malom broju prijeloma može njegovo poticanje pripisati nejednolikostima (ili tvrdim mjestima) u materijalu. Na mjestima nejednolikosti pojavljuje se ko-planarno područje mikronapuklina, koje je posljedica razvlačenja puzanjem i raspletanja među molekulnim lancima. Posljedica je pri rasteznom puzanju nastajanje mikronapuklina u PVC-u. Toplinska je ovisnost vremena života t_b opisana Arrheniusovom jednadžbom,³⁵ gdje je E_{a0} aktivacijska energija: za PVC $E_{a0} = 397$ kJ/mol, a za PE-HD $E_{a0} = 181$ kJ/mol, te V_a aktivacijski obujam: za PVC $V_a = 1,74 \cdot 10^{-3}$ m³/mol i za PE-HD $V_a = 3,61 \cdot 10^{-3}$ m³/mol.

Nastajanje napuklina / Cracking

Pri djelovanju sile, nakon određenoga indukcijskog vremena, a zatim vrlo brzo okomito na smjer rasteznog naprezanja, otvaraju se napukline u određenome, ograničenom plošnom području. Prvotni korak u nastajanju napregnutih napuklina je gubitak privlačivosti klupka na mjestu, koje je pogodno zbog smanjenja prožetosti i pri tome potaknuto mjesnim naprezanjem. Drugi je korak plastično deformiranje međusobno topološki prepletenih klupka. Zatim se postrano (bočno) prenosi razvlačenje toga klupka na susjedne molekule, čime se potiče nastajanje dodatnih *praznina*. Pri postojanom ili rastućem naprezanju *praznine* se spajaju i time nastaju vlakna. Ta vlakna nastaju iz izrazito deformiranih, fizički prepletenih molekulnih klupka. Najveći dio energije prijeloma troši se na produljenje vlakana sve do prekida veze među njima, što odgovara porastu duljine od 40 % do 60 %. Prijelom vlakana nastaje pri smanjenju presjeka i , u konačnici, zbog gubitka prepletaja (pri malim molekulnim masama) ili prekidu lanca. Veličina *praznina* od 10 do 20 nm i promjera vlakana od 10 do 50 nm pokazuje da pri njihovu nastajanju sudjeluje samo nekoliko molekulnih klupka.³⁶ Dakle, za nastajanje prijeloma odlučujući su niska molekularna masa, smanjeno prožimanje molekulnih klupka, smanjena međumolekularna privlačivost i visoka čvrstoća lanca. Prijelomi su povratni u početnom stupnju jer se mogu poništiti uklanjanjem naprezanja i zagrijavanjem. Takvi uvjeti omogućuju veliko rasipanje energije, primjerice u žilavim, višefaznim plastomerima (PS-HI, ABS, ASA), ali i u drugim homopolimerima pri različitim oblicima naprezanja (PVC, PS, PMMA, PC). U tim slučajevima otpor nastajanju prijeloma R raste, zbog nastajanja napregnutih prijeloma i plastičnog deformiranja, do vrijednosti od 12 do 36 kJ/m². Za povišenje žilavosti u višefaznim sustavima poželjno je da napregnuti prijelomi pokazuju nisko inicijacijsko naprezanje, visoku energiju rasta i konačno ograničavanje i zaustavljanje rasta prijeloma. Statistički je skupčan molekulni segment, koji je dio duljeg lanca obuhvaćenog u deformirajućoj okolini, izložen entropijskim i energijskim elastičnim osnim silama, koje djeluju na krajeve segmenta, te smičnim silama, koje su posljedica odnosnog pomaka segmenta prema okruženju. Dio se polimernog lanca (segment) može odazvati translacijskim i/ili rotacijskim pomacima promjenom konformacije i osnim razvlačenjem, ovisno o stanju i jakosti polja naprezanja i vremenskoj ljestvici. Molekularna naprezanja prijeloma stvaraju mjestimično velike sile na odsječcima lanca, primjerice pri brzim, razvlačnim ili kapilarnim tečenjima ili razvlačenjima visoko usmjerenih vlakana. Skupčana makromolekula u razvlačnom polju tečenja pokazuje dva prijelaza:³⁷ prvo, iz skupčanoga u potpuno razvučeno stanje, a zatim se razvučeni, elastično visoko deformirani

lanac prekida. Rastezna je granica karakterizirana promjenom od elastičnog deformiranja u plastično ponašanje materijala. Konformacijski se deformiranje može promatrati kao mjesno brzo zagrijavanje staklastog materijala iznad temperature staklastog prijelaza, što izaziva porast udjela konformacijskih stanja povišene energije.^{38,39} Porast je udjela *gauche* konformacija više energije opažen u ataktnom polistirenu (aPS) i mješavinama s butil-stearatom i poli(vinil-metil-eterom) (PVME) pri prekoračenju granice razvlačenja.⁴⁰ Nakon granice razvlačenja transkonformacije se oporavljaju.

Plastičnost zbog smičnog tečenja i prijelom / Plasticity by shear yield and cracking

Smično je tečenje opisano u mikromehaničkome kontinuumnome modelu kao ključna značajka plastičnog tečenja pri velikim deformacijama, koje karakterizira brzina i toplinsko popuštanje, a za kojima slijedi intrinzično deformacijsko omekšavanje te anizotropno očvršnuće.⁴¹ Prijelome je moguće modelirati i u opisu kohezivnih ploha. Konstitutivni odziv u članovima rastezanja i razdvajanja sadržava naprezno ovisnu inicijaciju napregnutog prijeloma, brzinsku ovisnost širenja prijeloma nastalu zbog fibrilacije, te konačnog loma. Plastičnost i napukline međusobno se određuju u vrhu prijeloma.⁴² U tom se modelu jedinstvena kohezivna ploha smješta pred vrh prijeloma.

Višestruki prijelomi oko ureza / Multiple cracking around notch

Početna su jednoosna, rastezna ispitivanja na PMMA pločama sa središnjim provrtom potaknula razvoj kriterija započinjanja prijeloma.⁴³ Nakon opterećenja opažena su područja s visokom gustoćom napuklina oko provrta. Model zahvaćene kohezivne plohe poslužio je za modeliranje tog pokusa.⁴⁴ Zapocinjanje prijeloma opaženo je kao sažimanje elastičnog naprezanja u ekvatorijalnoj ravnini provrta. Budući da prvotni prijelomi rastu postranično u ploči, područje prijeloma širi se u smjeru opterećenja.

Mehanička svojstva mješavina polimera / Mechanical properties of polymer blends

Tržišna je uspješnost neke određene polimerne mješavine zadata njezinim mehaničkim svojstvima (modul elastičnosti, žilavost i omekšavalište (e. *softening temperature*)) i preradljivošću. Uobičajene polimerne mješavine sadržavaju krhku matricu i raspršene čestice kaučuka malih veličina koje služe za poboljšanje žilavosti. Žilavost je određena unutarnjom kavitacijom kaučukovih čestica⁴⁵ koje snizuju troosno naprezanje tako da podržavaju smično tečenje i napregnuti prijelom matrice.⁴⁶ Zapocinjanje i rast smicanja između čestica⁴⁷ te znatno smicanje između kavitiranih kaučukovih čestica određuje makroskopsko ponašanje plastomera.⁴⁸ Poznato je da se žilavost polimera znatno poboljšava raspršenjem kaučukovih čestica (od 20 do 40 vol. %). Žilavost se uobičajeno ostvaruje putem više mehanizama: napukline, prijelom, kavitacija i smično tečenje. Kavitacija kaučukovih čestica oslobađa troosno naprezanje u matricu polimera. To smanjuje vjerojatnost nastajanja napuklina i prijeloma u matrici te potiče plastičnu deformaciju u matrici smičnim tečenjem. Žilavost je uobičajeno povišena kada je područje velikih plastičnih deformacija razvučeno u većem obujmu tvari. Žilavost je u mješavinama određena s nekoliko ljestvica veličina. Makroskopska je ljestvica ona plastične deformacije, pri čemu napukline i prijelomi nastaju pri vrhu rastućeg loma. Na mezoskopskoj se ljestvici mogu razlikovati zasebne kaučukove čestice. Ta je ljestvica bitna jer tu nastaju kavitacija i smično tečenje koji određuju žilavost mješavina.

Adhezija / Adhesion

Za postizanje uobičajene razine rasteznih svojstava žilavog polistirena koji sadržava polietilensku fazu u obliku čestica polietilena (PS/PE) nije nužna adhezija dviju faza. U ravnini PE čestica nastaju mikronapukline, a zbog niske brzine razvlačenja i niske razine naprezanja vlakna mikronapukline ne pucaju. No pri visokim brzinama ispitivanja nastaje samo manji broj mikronapuklina pri jednakim deformacijama

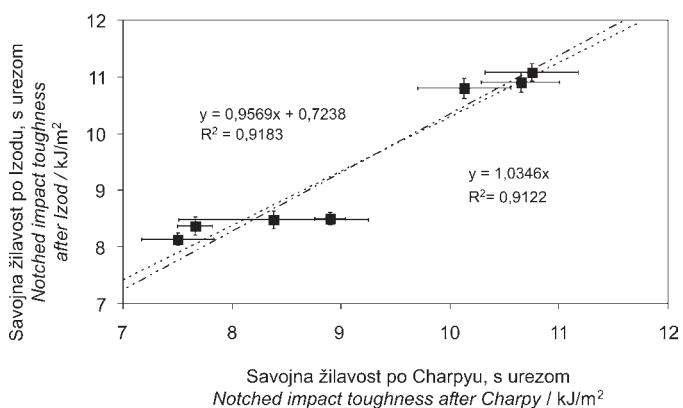
u kratkom vremenu, a s visokim razinama naprezanja, pa je nužno da PE čestice ne odvajaju plihu mikronapuklina. Dobru žilavost PE/PS mješavina moguće je postići samo dobrim prijanjanjem PS matrice i PE čestica uz dodatak kompatibilizatora.

Žilavost / Impact strength

Ponašanje materijala u uvjetima udarnog opterećenja utvrđuje se određivanjem udarnog rada loma.⁴⁹⁻⁵² Vrijednosti udarnog rada loma pokazuju je li materijal žilav ili krhak pri uvjetima udarnog opterećenja. Savojna energija nužna da brid bata (Charpy ili Izod) prelomi epruvetu ili je provuče između oslonaca jednaka je udarnoj radnji loma, a izračunava se iz izraza:

$$a_{cV} = G(h_1 - h_2) \quad (11)$$

gdje je a_{cV} energija nezarezane epruvete (ili a_{cV} energija zarezane epruvete), G sila bata, h_1 početna visina bata, h_2 visina koju je bat dosegao nakon loma ili provlačenja epruvete. Usporedba pokazuje da su dva oblika ispitivanja savojne žilavosti podjednaka odziva (slika 2).⁵³



SLIKA 2 - Korelacija određivanja savojne žilavosti s urezom po Izodu i Charpyju polistirena visoke žilavosti (PS-HI)⁵⁵

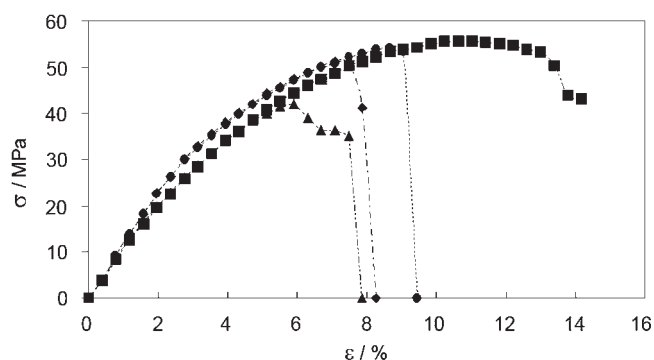
FIGURE 2 - Correlation of results of notched impact toughness determination after Izod and Charpy of high-impact polystyrene (PS-HI)⁵⁵

Veličina čestica i mikronapukline / Particle dimensions and crazing

Razina žilavosti određena je najboljom mogućom veličinom čestica. Lomno je produljenje zbog mikronapuklina povezano sa žilavošću pa broj započetih mjesta i obujam mikronapuklina određuje žilavost. Vlakna će napuklina pucati za $d > d_c$, gdje je d_c kritična debljina. Lomno razvlačenje, ε_r , za ispitke pri prijelomu bit će zadano jednadžbom:⁵⁴

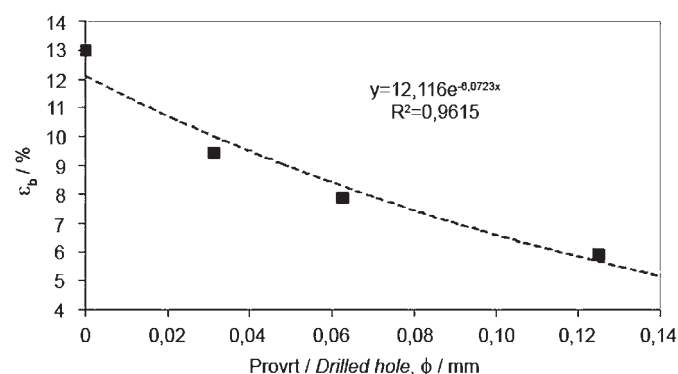
$$\varepsilon_r = \frac{v}{v_{cl}} \left\{ \frac{3f(v)}{4\pi} \right\} v_{cl}^{2/3} \left\{ \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{2/3} - \pi v_{cl}^{2/3} \right\} \frac{d_c}{r} = \left(\frac{v}{v_{cl}} \right) f(v) \frac{d_c}{2r} \quad (12)$$

gdje je v_{cl} obujamni udio u skupljanju (čestica), a r je polumjer čestice. To označuje da će za promjere čestica veće od d_c isprva pucati vlakna, a tek će se zatim lomiti čestice ili odvajati od matrice. Time raste ε_r s opadanjem promjera čestice. Ako je $2r < d_c$, tada će se lomiti čestice ili odvajati prije nego što vlakna s mikronapuklinama dostignu najveće razvlačenje vlakna. Napukline su oslabljenje na najslabijem mjestu i odjednom vlakna nose cjelokupno naprezanje pa dolazi do prijeloma (slika 3). Najviše se lomno produljenje i savojna žilavost očekuju za d približno jednako d_c , gdje je kritična dimenzija d_c određena svojstvima matrice. Vrijednosti su d_c za PS-HI nekoliko μm (slika 2), a za SAN nekoliko desetaka μm . Dvofazna polimerna mješavina PC/PMMA (70/30) ima bolja rastezna svojstva u odnosu na PC (slika 3) ako je veličina područja krhke raspršene faze nadzirana do veličine manje od $1 \mu\text{m}$.⁵⁵ No ako je veličina područja veća od $1 \mu\text{m}$, tada su mehanička svojstva mješavine PC/PMMA slabija u odnosu na svojstva PC-a.⁵⁶



SLIKA 3 - Krivulja rastezno naprezanje – istezanje (σ - ϵ) ASTM D638 type I, epruveta od polikarbonata (Merlon M40) s jednim provrtom u ovisnosti o promjeru provrta: ■ - 0; ● - 0,03125 mm; ◆ - 0,0625 mm; ▲ - 0,125 mm⁵³

FIGURE 3 - Tensile curve (σ - ϵ) of ASTM D638 type I, specimen of polycarbonate (Merlon M40) with single hole in dependence of round drilled hole diameter: ■ - 0; ● - 0.03125 mm; ◆ - 0.0625 mm; ▲ - 0.125 mm⁵³



SLIKA 4 - Lomno istezanje ϵ_b za ASTM D638 type I, epruveta od polikarbonata (Merlon M40) u ovisnosti o promjeru jednog provrta ϕ ⁵³

FIGURE 4 - Elongation at break (ϵ_b) of ASTM D638 type I specimen of polycarbonate (Merlon M40) in dependence on single round drilled hole diameter ϕ ⁵³

Veličina čestice pri smicanju / Shear particle dimensions

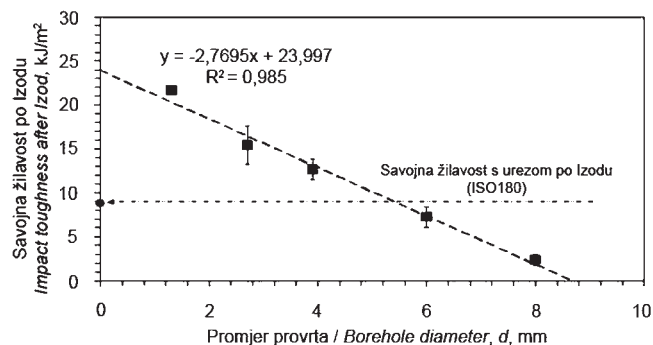
Veličina čestica nije bitna pri smicanju materijala kakav je poliamid (PA), već je to kritičan razmak između ploha bilo kojih dviju čestica: kritična međučestična udaljenost (t_c) određuje prijelaz krhko-žilavo.⁵⁷ Prikaz ovisnosti žilavosti o promjeru kaučukove globule pri postojanoj obujamnoj udjelu pokazuje nagli prijelaz pri određenom promjeru kaučukove čestice, $t = t_c$. Za kraće je vrijednosti $t < t_c$ materijal žilav, pri čemu žilavost raste s obujamnim udjelom globula. Svojstvo matrice može se tako izraziti u jedinicama duljine. Morfološko je objašnjenje prikladno za sferolitnu strukturu poliamida (PA), ali nije prikladno za objašnjenje nastajanja napuklina u polistirenu (PS). Toplinsko polje znatno utječe na rast napuklina, budući da mali dodatak glicerina može naglo ohladiti fibrile PS u mješavini PS/PE pa ne dolazi do rasta napuklina.⁵⁸ Pokusom se može odrediti prividni obujamni udio kaučukove faze (slika 5). Za polistiren visoke žilavosti prividni obujamni udio kaučukove faze iznosi oko 20 %, dok je maseni udio samo oko 6 – 8 %.

Puzanje / Creep

Prikaz produljenja ϵ_t epruvete napregnute dulje vrijeme pri temperaturi q_1 nekim stalnim naprezanjem s_1 , koje je niže od granice razvlačenja R_e za tu temperaturu, s vremenom (krivulja puzanja)^{59,60} može biti opisan izrazom:

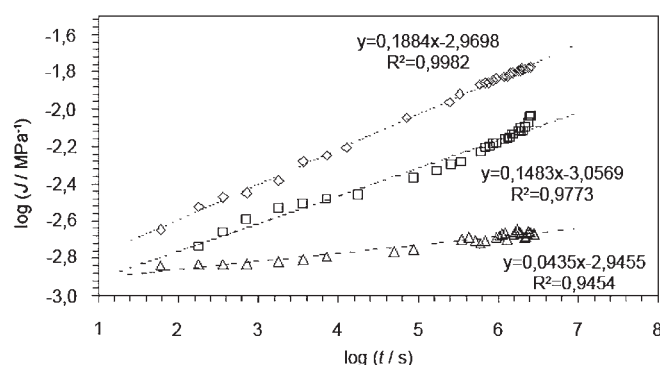
$$\epsilon = t^m \quad (13)$$

gdje je m eksponent koji se mijenja tako da je u prvom dijelu krivulje $m < 1$, u drugom dijelu krivulje $m = 1$, a u trećem dijelu krivulje $m > 1$ (slika 6). U prvom se dijelu krivulje prirast produljenja postupno smanjuje, a u drugom je dijelu, uz stalnu brzinu puzanja, prirast produljenja s vremenom približno stalan, pa se taj dio može opisati pravcem. U trećem dijelu dolazi i do loma epruvete zbog bržeg rasta produljenja s vremenom. Puzanje materijala toplinski je potaknut, nepovratni proces deformiranja materijala koji nastaje u uvjetima stalnog opterećenja tijekom duljeg vremena pri određenoj (ili povišenoj) temperaturi. Stoga na pojavu puzanja utječu sljedeći parametri: staklište, vrsta i udjeli prepletaja te mikrostrukturna stanja materijala. Plastično je tečenje u materijalu posljedica pomaka dislokacija. Znakovita je razlika u naprezanju nužnom za početak pomaka dislokacija kod materijala čiji su polimerni lanci povezani kemijskom vezom (umreženi materijali) u odnosu na one koji imaju samo fizičke prepletaje polimernih lanaca kao nositelje dislokacije. Pri niskim temperaturama moguće je gibanje dislokacija samo u kliznim ravninama (konzervativno gibanje), dok pri višim temperaturama može doći i do penjanja dislokacija u smjeru okomitom na njihovu kliznu ravninu (nekonzervativno gibanje). Pri niskim temperaturama granice razdvojenih faza povoljno djeluju na mehaničku otpornost materijala jer su zapreka za gibanje dislokacija, no za puzanje pri višim temperaturama granice razdvojenih faza djeluju nepovoljno jer između faza dolazi do proklizavanja zbog mogućnosti nekonzervativnog gibanja.



SLIKA 5 - Savojna žilavost po Izodu polistirena visoke žilavosti (PS-HI, ispitak prema ISO normi) u ovisnosti o promjeru provrta, d ⁵³

FIGURE 5 - Impact toughness (after Izod) of high-impact polystyrene (PS-HI, ISO standard specimen) in dependence of single drilled hole diameter, d ⁵³



SLIKA 6 - Rastezno puzanje polistirena visoke žilavosti (PS-HI) pri naprezanju od 2,5 MPa te pri različitim temperaturama: Δ - 27 °C; □ - 33 °C; ◇ - 44 °C⁵³

FIGURE 6 - Tensile creep of high-impact polystyrene (HIPS) at stress of 2.5 MPa, and various temperature: Δ - 27 °C; □ - 33 °C; ◇ - 44 °C⁵³

Zaključak / Conclusion

Primjeri pokusa i modeliranja plastičnosti u polimernim sustavima dokazali su različitost takvog ponašanja od onoga u kovinama. Fizički mehanizmi za plastičnost i lom sadržavaju lokalizacijske procese. Plastičnost ili smično popuštanje dovode do iniciranja i širenja smičnih vrpca, koje su posljedica intrinzičnog omekšavanja. Pri lomu ispitka čvrstog polimera, polimerni se lanci moraju rasplesti preko prijelomne plohe. Taj proces ovisi o intenzivnosti Van der Waalsovih privlačnja između molekulnih segmenata, gustoći prepletaja, kao i prijenosu naprezanja razvlačenjem segmenata lanaca. Molekulni su aspekti loma čvrstih polimernih materijala opisani u ovom pregledu u sklopu teorije *gmizanja* polimernih lanaca. No unatoč tim rezultatima još uvijek je polimerni lom zahtjevno područje istraživanja.

LITERATURA / REFERENCES

- Williams, J. G.: *Fracture Mechanics of Polymers*, Ellis Horwood, Chichester, 1984.
- De Gennes, P. G.: *Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles*, J. Chem. Phys., 55(1971), 572.
- Doi, M., Edwards, S. F.: *Dynamics of Concentrated Polymer Systems: Molecular Motion under Flow*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 74(1978)2, 1802-1817.; Doi, M., Edwards, S. F.: *Dynamics of Concentrated Polymer Systems: The Constitutive Equation*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 74(1978)2, 1818-1832.
- Jelčić, Ž.: *Pregled najnovijih teorijskih pristupa viskoelastičnosti polimera*, Polimeri, 9(1988)6, 147-150.
- Doi, M., Edwards, S. F.: *Dynamics of concentrated polymer systems. 4. Rheological properties*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 75(1979)2, 38-54.
- Evans, K. E., Edwards, S. F.: *Computer simulation of the dynamics of highly entangled polymers: Part 1 equilibrium dynamics*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 77(1981)2, 1891-1912.; Evans, K. E., Edwards, S. F.: *Computer simulation of the dynamics of highly entangled polymers: Part 2 static properties of the primitive chain*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 77(1981)2, 1913-1927.; Evans, K. E., Edwards, S. F.: *Computer simulation of the dynamics of highly entangled polymers: Part 3 dynamics of the primitive chain*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 77(1981)2, 1929-1938.
- Graessley, W. W.: *Some phenomenological consequences of the Doi-Edwards theory of viscoelasticity*, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 18(1980), 27-34.
- Plummer, C. J. G., Donald, A. M.: *Disentanglement and crazing in glassy polymers*, Macromolecules, 17(1990)23, 3929-3937.
- Evans, K. A., Donald, A. M.: *Concentration dependence of the primitive path step length*, Polymer, 26(1985), 101-104.
- Evans, K. E.: *A scaling analysis of the fracture mechanisms in glassy polymers*, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 25(1987), 353-368.
- Prentice, P.: *Influence of molecular weight on the fracture of poly(methyl methacrylate) (PMMA)*, Polymer, 24(1983), 344-350.
- Grosberg, Yu. et al.: *Statistical physics of macromolecules*, Springer, New York, 1994.
- Fox, R. B., Zisman, W. A.: *The spreading of liquids on low-energy surfaces. I. Polytetrafluoroethylene*, Colloid Sci., 5(1950), 514-531.
- Berry, J. P.: *Fracture processes in Polymeric Materials*, J. Polym. Sci., 50(1961), 107.
- Kim, S. A. L. et al.: *Fatigue crack propagation in poly(methyl methacrylate): effect of molecular weight and internal plasticization*, Polym. Eng. Sci., 8(1977)17, 185-188.
- Berry, J. P.: *Fracture processes in polymeric materials: V. Dependence of the ultimate properties of poly(methyl methacrylate) on molecular weight*, J. Polym. Sci., 2(1964)A, 4069-4076.
- Kusy, R. P., Turner, D. T.: *Influence of the molecular weight of poly(methyl methacrylate) on fracture surface energy in notched tension*, Polymer, 17(1976), 161-166.
- Broutman, L. J., McGarry, F. J.: *Fracture surface work measurements on glassy polymers by a cleavage technique: I. Effects of temperature*, J. Appl. Polym. Sci., 9(1965), 589-608.
- Zhurkov, S. N., Abasov, S. A.: *The Temperature and the Time Dependence of the Strength of Polymer Yarns*, Vysokomol. Soed. 3(1961), 441-449.
- Sambasivam, M., Klein, A., Sperling, L. H.: *Energy-Consuming Micromechanisms in the Fracture of Glassy Polymers: 2. Effect of Molecular Weight on the Fracture of Polystyrene*, Macromolecules 28(1995)1, 152-159.
- Jelčić, Ž.: *Pregled morfologije, relaksacijskih procesa i mehaničkih svojstava umreženih epoksidnih smola*, Polimeri 7(1986)10-11, 303-306.
- Kausch, H. H.: *Polymer Fracture*, Springer Verlag, Heidelberg, 1978.
- Kramer, E. J.: *Microscopic and Molecular Fundamentals of Crazing*, Kausch, H. H. (Ed.) Adv. Polym. Sci. 52/53 Crazing in polymers - Volume I, (1983), 5-56.; Starke, J. U. et al.: *Mechanisms of cavitation over a range of temperatures in rubber-toughened PSAN containing three-stage core-shell particles*, J. Mat. Sci., 22(1997), 1855-1860.
- Bucknall, C. B., Ajroldi, G.: *Blends Containing Core-Shell Impact Modifiers. Part 3: Effects of temperature on tensile impact behaviour*, Plastics Rubber & Composites, 30(2001), 377-383.
- Takahashi, K.: *Rapid healing of crazes in ruptured rubber-toughened plastics*, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 12(1974), 1697.
- Bister, E., Borchard, W., Rehage, G.: *Autohäson und Tack bei kautschukartigen unvernetzten Polymeren*, Kautsch. Gummi Kunstst., 29(1976), 527-531.
- Jud, K., Kausch, H. H., Willimas, J. G.: *Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers*, J. Mater. Sci., 16(1981), 204-210.
- De Gennes, P. G.: *Concept de reptation pour une chaîne polymérique*, J. Chim. Phys., 55(1971), 572.
- Doi, M., Edwards, S. F.: *Dynamics of Concentrated Polymer Systems: Brownian Motion in the Equilibrium State*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 74(1978)2, 1789-1801.
- Colby, R. H., Rubinstein, M., Viovy, J. L.: *Chain Entanglement in Polymer Melts and Solutions*, Macromolecules, 25(1992), 996.
- Richter, H. G., Kerkhof, F.: *Fractography of Glass*, Plenum, New York, 1994.
- Broutman, L. J., McGarry, F. J.: *Fracture surface work measurements on glassy polymers by a cleavage technique: II. Effects of cross-linking and preorientation*, J. Appl. Polym. Sci., 9(1965), 609-626.
- Egan, B. J., Delatycki, O.: *The Morphology, Chain Structure and Fracture Behaviour of High-Density Polyethylene: Part I Fracture at a Constant Rate of Deflection*, J. Mat. Sci., 30 (1995) 3307-3318.
- Tsui, S.-W. et al.: *Effects of Chain Structure and Orientation on the Morphology and Fracture Properties of Polyethylene*, Polymer, 33(1992), 4527-4532.
- Egan, B. J., Delatycki, O.: *Evaluation of the Crack Shape and Activation Energy for Fracture in Double Torsion Fracture Tests of High Density Polyethylene*, J. Mat. Sci. Lett., 14(1995), 340-343.
- Kausch, H. H., Jud, K.: *Molecular aspects of crack formation and healthy in glassy polymers*, Plastic Rubber Proc. Appl., 2(1982), 265-268.
- Kuhn, W., Kunzle, O., Preissmann, A.: *Relaxationszeitspektrum elastizität und viskosität von kautschuk*, Helv. Chim. Acta, 30(1947), 307-328, 464-486.
- Cho, K. S., Kim, S. Y.: *Thermodynamic Theory of the Viscoelasticity and Yield of Glassy Polymers: Internal Time Theory*, J. Appl. Polymer Sci., 89(2003), 2400-2411.
- Cho, K. S., Kim, S. Y.: *A thermodynamic theory on the nonlinear viscoelasticity of glassy polymers. 2. An application to the yield mechanism*, Macromol. Theory Simul., 9(2000), 336-344.
- Xu, Z., Jasse, B., Monnerie, L.: *Conformational Changes occurring at Yield point in Glassy Polymers*, Abstracts of 31st IUPAC Macromolecular Symposium Macro'87, June 30 - July 4, 1987, Merseburg, 1987.
- Wu, P. D., Van der Giessen, E.: *On improved network models for rubber elasticity and their applications to orientation hardening in glassy polymers*, J. Mech. Phys. Solids, 41(1993), 427-456.
- Estevez, R., Tijssens, M. G. A. and Van der Giessen, E.: *Modeling of the competition between shear yielding and crazing in glassy polymers*, J. Mech. Phys. Solids, 48(2000), 2585-2617.
- Sternstein, S. S., Myers, F. A.: *Yielding of Glassy Polymers in the Second Quadrant of Principal Stress Space*, J. Macromol. Sci.-Phys., 8(1973)B, 539-571.
- Tijssens, M. G. A., Van der Giessen, E., Sluys, L. J.: *Modeling of crazing using a cohesive surface methodology*, Mechanics of Materials, 32(2000), 19-35.
- Steenbrink, A. C., Van der Giessen, E.: *On cavitation, post-cavitation and yield in amorphous polymer-rubber blends*, J. Mech. Phys. Solids, 47(1999), 843-876.
- Bucknall, C. B.: *Toughened Plastics*, Applied Science Publ., London, 1977, 177-179.
- Steenbrink, C., Van der Giessen, E., Wu, P. D.: *Void growth in glassy polymers*, J. Mech. Phys. Solids, 45(1997), 405-437.
- Pijnenburg, K. G. W., Steenbrink, A. C., Van der Giessen, E.: *Shearing of particles during crack growth in polymer blends*, Polymer, 40(1999), 5761-5771.
- DIN EN 10045-1, 1991-04. *Kerbschlagbiegeversuch nach Charpy. Teil 1: Prüfverfahren*; DIN EN ISO 179-2001: *Kunststoffe – Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften. Teil 1. Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung*; DIN EN ISO 179-2000: *Kunststoffe – Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften. Teil 2. Instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung*.
- DIN 50115, 1991-04: *Prüfung metallischer Werkstoffe; Kerbschlagbiegeversuch; Besondere Probenform und Auswerteverfahren*.
- DIN 50116, 1982-07: *Prüfung von Zink und Zinklegierungen; Schlagbiegeversuch*.
- DIN 53453: 1975-05: *Testing of Plastics; Impact Flexural Test*.
- Jelčić, Ž.: *Viskoelastičnost i model gmizanja polimernih lanaca*, neobjavljeni rad / unpublished.
- Plummer, Ch. J.: *Microdeformation and fracture in semicrystalline polymers*, Michler G. H., Baltá-Calleja, F. J. (Eds.): *Mechanical properties of polymers*

based on nanostructure and morphology, CRC Press, New York, 2005, 215-244.

55. Bucknall, C. B.: *Blends containing core-shell impact modifiers, Part 1. Structure and tensile deformation mechanisms*, Pure Appl. Chem., 73(2001)6, 897-912.
56. O'Connell, P. A., McKenna, G. B.: *Large Deformation Response of Polycarbonate: Time-Temperature, Time-Aging Time, and Time-Strain Superposition*, Polym. Eng. Sci., 37(1997) 1485-1495.
57. Souheng, W.: *Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening*, Polymer 26(1985), 1855.
58. Sjoerdsema, S. D.: *The effect of glycerol in the crazing behaviour of polystyrene in relation to the craze boundary temperature*, Polymer, 27(1986), 164.
59. DIN 50118: 1982-01: *Prüfung metallischer Werkstoffe Zeitstandversuch unter Zugbeanspruchung*.
60. DIN 51226: 1977-11: *Werkstoffprüfmaschinen; Zeitstandprüfmaschinen fuer Zugbeanspruchung metallischer Werkstoffe; ISO 13802-1999: Plastics-Verification of Pendulum Impact-Testing Machines – Charpy, Izod and Tensile Impact-Testing*.
61. Prentice, P.: *The influence of molecular weight on the fracture of thermoplastic glassy polymers*, J. Mater. Sci., 20(1985), 1445-1454.

DOPISIVANJE / CONTACT

Dr. sc. Želimir Jelčić
PLIVA Hrvatska Ltd., TAPI, TAPI R&D
Prilaz baruna Filipovića 29
HR-10000 Zagreb, Hrvatska / Croatia
E-pošta / E-mail: zelimir.jelcic@pliva.hr

VIJESTI

Od ABC monomera do multifunkcionalne nanoarhitekture¹

Priredila: Tatjana HARAMINA

Dodavanjem različitih funkcionalnih skupina molekulnim građevnim blokovima (e. *building blocks*) omogućuje se njihova primjena u nanoelektronici, nanofotonici, inteligentnom prepoznavanju i opskrbi tijela bolesnika lijekovima. Takva građevna jedinica mora biti multivalentna i anizotropna. Iako je već pripravljeno mnogo anizotropnih blokova, još nije pronađeno univerzalno uporabno rješenje.

Skupina američkih znanstvenika² uspješno je pripremila anizotropne, razgranate i umrežive građevne blokove, ABC monomere (e. *Anisotropic, Branched and Cross-linkable*), od kojih se može sastaviti multifunkcionalna nanoarhitektura. Uspješno su pokazali i da se ciljanom polimerizacijom u prisutnosti specifičnih DNK molekula može postići visoko osjetljivo prepoznavanje patogena. Uz pomoć ovoga posebnog monomernog sustava kreirani su i biokompatibilni nanovektori – injicirani nanosustavi – za simultanu distribuciju lijekova i indikatora. Njihov pristup otvara jedan opći smjer s puno mogućnosti za stvaranje multifunkcionalne nanoarhitekture.

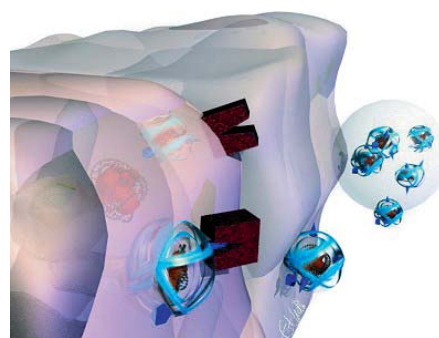
Lee i njegova grupa razvili su modularni (*plug and play*) pristup konstruiranju multi-

funkcionalne nanoarhitekture od monomernih ABC građevnih blokova. Za pripremu ABC monomera, razgranata se Y-DNK, konjugirana s različitim funkcionalnim skupinama, ponaša kao modularni donor, a X-DNK kao osnovni molekulni akceptor. Karakterizacija uz pomoć gel-elektroforeze pokazala je da fluorescentne boje ABC monomera odgovaraju različitim kombinacijama donorskih Y-DNK. Za sintetiziranje multifunkcionalnih nanoarhitekture od nekog ABC monomera kreirali su ABC monomer na način da svaki ima dvije kvantne točke s tri različite konfiguracije boja koje mogu povezati nekoliko stotina kvantnih točaka te na taj način pojačati signale nekog događaja vezanoga uz ciljano povezivanje. Svaki ciljano sintetizirani polimer također sadržava jedinstveni kôd fluorescencije s karakterističnim omjerom zelene i crvene, što omogućuje simultano prepoznavanje različitih polimera.

Osim DNK za prepoznavanje patogena, ABC polimerne sfere mogu poslužiti i kao vektori za isporuku lijekova zahvaljujući ugrađenoj multivalentnosti i anizotropiji.

DNK kostur omogućuje sučelje lijekovima na bazi nukleinskih kiselina. Konačnoj arhitekturi može biti pridodana bilo koja

funkcionalna skupina, organska ili anorganska, koja može biti konjugirana s DNK ili RNK. Lee i ostali predviđaju da će ovi ABC monomeri otvoriti mnogo mogućnosti za stvaranje novih nanostrukture i nanomaterijala višestruke funkcionalnosti.



Ciljana dobava lijekova³

KORIŠTENA LITERATURA

1. Agbenyega, J.: *From ABC monomers to multifunctional nanoarchitectures*, Materials Today, 12(2009)6, 8.
2. Lee, J. B. et al.: *Multifunctional nanoarchitectures from DNA-based ABC monomers*, Nature Nanotechnology, Accepted, 2009.
3. www.technologyassessment.info.